

УДК 541(127+64+515)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ПЕРЕКИСНЫХ МАКРОРАДИКАЛОВ В ТВЕРДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Марголин А.Л., Македонов Ю.В.

Предложена модель негомогенной гибели перекисных радикалов на примере изотактического полипропилена, учитывающая не только гибель, но и негомогенный характер зарождения радикалов. Модель дает описание кинетики гибели радикалов в зависимости от способа их получения и предыстории образца, согласующееся с экспериментальными данными.

Негомогенный характер гибели макрорадикалов в полимерах при достаточно низких температурах не вызывает сомнений, когда кинетика гибели радикалов в твердой фазе резко отличается от жидкофазной кинетики [1]. Однако при $T > T_c$ во многих полимерах (например, в ПП [2], полиамидах [3], полибутидане [4]) кинетические кривые гибели макрорадикалов в присутствии O_2 практически не отличаются от кинетических кривых гомогенной реакции второго порядка, что позволяет делать вывод о том, что в этих полимерах действительно идет гомогенная реакция. Такой вывод имеет важное значение для понимания механизма окисления полимеров, но его подтверждение или опровержение оказалось сложной задачей.

Дело в том, что устранение кинетической неэквивалентности макрорадикалов возможно за счет «химического перемешивания» функции распределения [5]. С другой стороны, анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка не всегда представляют собой прямые линии на начальных стадиях реакции [2, 6]. Отклонение от гомогенной кинетики в этом случае можно объяснить предположением о «вторичной клеточной рекомбинации», идущей на начальных стадиях реакции; тогда прямолинейные участки анаморфоз объясняют гомогенной реакцией радикалов, вышедших в объем из вторичной клетки [6]. Имеется и другое отклонение от обычной жидкофазной схемы: константы скорости, определяемые из прямолинейных участков анаморфоз, зависят в указанных полимерах от концентрации продуктов окисления [2, 7, 8]. Но и это отклонение можно объяснить предположением о дополнительных реакциях радикалов с продуктами [2, 7, 8]. В работе [9] было указано на недостаточность экспериментальных данных и ограниченный диапазон изменения в опытах концентрации радикалов, за пределами которого формальное сходство кинетических кривых негомогенной и гомогенной реакций должно быть нарушено. Но, как показали исследования, выполненные методом фотохимического последействия [7, 8], сходство с гомогенной кинетикой наблюдается даже при концентрации радикалов $\sim 10^{-6}$ моль/кг.

Как видно из анализа литературных данных, главным аргументом в пользу гомогенности реакции считают выполнение формального кинетического закона реакции второго порядка. Однако неизвестно, может ли негомогенная реакция, идущая в полимере с разными скоростями в разных областях в отсутствие перемешивания, «имитировать» кинетические закономерности гомогенной реакции. В связи с этим мы предприняли попытку анализа свойств, которые может иметь негомогенная реакция, и проверку некоторых из этих свойств на примере рекомбинации перекисных радикалов в ПП при комнатной температуре.

Изотактический ПП марки «Моплен» очищали переосаждением этанолом из раствора в хлорбензоле в инертной атмосфере. Прозрачные пленки ПП толщиной 50–100 мкм готовили прессованием при 463 К в течение 3 мин при давлении 180–200 атм с последующим быстрым охлаждением холодной водой. Кроме неокисленного ПП, использовали окисленный ПП¹, полученный автоокислением пленок ПП при 403 К до концентрации поглощенного кислорода 0,13 моль/кг. Пленки облучали при 77, 195 и 298 К светом лампы ДБ-30 с длиной волны 253,7 нм. Оптическая плотность пленок на длине волны действующего света составляла 0,1–0,2. После облучения пленок при 77 К полученные алкильные макрорадикалы количественно переводили в перекисные при 195 К. Кинетику гибели перекисных радикалов на воздухе при 298 К после облучения ПП изучали методом ЭПР на спектрометре ЭПР-В ИХФ АН СССР.

Модели негомогенной реакции. Существенные различия скоростей гибели макрорадикалов в различных областях (зонах) твердого полимера могут быть обусловлены как структурной неоднородностью полимера, так и пространственной неоднородностью распределения радикалов [10]. Для характеристики структурной неоднородности введем функцию распределения зон по константам скорости реакции $V(k)$, так что $V(k)dk$ представляет собой объем зон, в которых реакция идет с константами скорости в интервале от k до $k+dk$. Пространственную неоднородность распределения радикалов характеризует функция $R(k, t)$, представляющая собой концентрацию радикалов в зоне с константой k в момент времени t . Отметим, что в моделях «полихроматической» кинетики [1, 9] обычно используют одну функцию $n(k, t)=R(k, t)V(k)$, что затрудняет анализ влияния пространственной неоднородности распределения радикалов на кинетику гибели радикалов.

Экспериментально измеряемая средняя концентрация радикалов определяется уравнением

$$[R]=\int_0^{\infty} R(k, t) V(k) dk / \int_0^{\infty} V(k) dk \quad (1)$$

Уравнение (1) показывает, что в зависимости от вида $R(k, t)$ и $V(k)$ возможны самые разнообразные типы кинетических кривых изотермической гибели радикалов. В частности, даже в отсутствие перемешивания радикалов возможны случаи спрямления кинетических кривых в координатах $([R]_0/[R])-t$ согласно уравнению

$$[R]_0/[R]=1+k_{\phi}t, \quad (2)$$

где $k_{\phi}=\text{const}$.

Пусть, например, в зонах идет реакция первого порядка, так что

$$R(k, t)=R(k, 0)\exp(-kt) \quad (3)$$

Если распределение зон наиболее вероятно (по аналогии с ММР)

$$V(k)=k\tau^2 \exp(-k\tau), \quad (4)$$

а начальное распределение радикалов

$$R(k, 0)\sim(1/k)\exp(-k\alpha), \quad (5)$$

($\tau>0, \alpha\geqslant 0$ – параметры), то подстановка выражений (3)–(5) в уравнение (1) приводит к уравнению (2) с $k_{\phi}=1/(\alpha+\tau)$, так что в координатах уравнения второго порядка $([R]_0/[R])-t$ анаморфозы кинетических кривых будут представлять собой прямые линии во всем диапазоне изменения средних концентраций от $[R]_0$ до 0.

Для описания кинетики гибели радикалов в полихроматических моделях часто используют гиперболическую функцию распределения $n(k, 0)$, которая при равномерном распределении радикалов по объему полимера соответствует гиперболической функции распределения зон

$$V(k)=\begin{cases} 1/[k \ln(k_{\max}/k_{\min})] & \text{при } k_{\min}\leq k \leq k_{\max} \\ 0 & \text{при } k>k_{\max}, k<k_{\min} \end{cases} \quad (6)$$

Легко показать, что при $R(k, 0)\sim k \exp(-k\alpha)$ и в этом случае из

¹ Авторы благодарят Л. С. Шибряеву за предоставление окисленного ПП.

уравнения (1) следует уравнение (2) с $k_{\text{аф}}=1/\alpha$, которое справедливо при $k_{\text{мин}} \ll 1/\alpha \ll k_{\text{макс}}$ до степени превращения $[R]/[R]_0 \approx 10\alpha k_{\text{мин}} \ll 1$.

Аналогичный пример можно привести и для случая, когда в зонах идет реакция второго порядка, так что

$$R(k, t) = R(k, 0)/[1 + R(k, 0)kt] \quad (7)$$

Подставляя выражения (6), (7) и (5) при $\alpha=0$ в уравнение (1), получим уравнение (2) с $k_{\text{аф}}=[R]_0 k_{\text{мин}} \ln(k_{\text{макс}}/k_{\text{мин}})$, которое справедливо во всем диапазоне изменения средних концентраций. Такой же (с погрешностью 1–2%) результат получается, если вместо $R(k, 0) \sim 1/k$ использовать $R(k, 0) \sim 1/\sqrt{k}$. Отметим, что проверка зависимости $k_{\text{аф}}$ от $[R]_0$ может

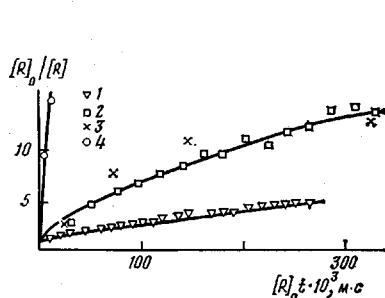


Рис. 1

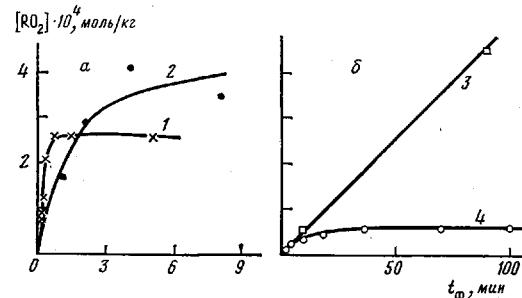


Рис. 2

Рис. 1. Влияние условий облучения на кинетику гибели перекисных радикалов в ПП на воздухе при 298 К: 1 – окисленный ПП (степень окисления 0,13 моль/кг) после 2 мин облучения при 298 К, начальная концентрация радикалов $[R]_0 = 5,7 \cdot 10^{-5}$ моль/кг; 2 – тот же образец ПП после 1,5 мин облучения при 195 К, $[R]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/кг; 3 – неокисленный ПП после 90 мин облучения при 77 К, $[R]_0 = 4,1 \cdot 10^{-4}$ моль/кг; 4 – тот же образец ПП после 100 мин облучения при 195 К, $[R]_0 = 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/кг

Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов в пленках окисленного (а) и неокисленного (б) ПП при облучении светом 253,7 нм на воздухе при 298 К (1), 195 К (2, 4) и 77 К (3). Интенсивность света $I_1 > I_2 = I_3 = I_4$

не быть корректной, так как изменение $[R]_0$ связано с изменением условий опытов и, следовательно, с изменением $R(k, 0)$.

Эти примеры показывают, что негомогенная реакция может имитировать формально-кинетические закономерности гомогенной реакции второго порядка. Поэтому выполнение этих закономерностей, по-видимому, недостаточное доказательство протекания гомогенной реакции второго порядка. Физический смысл имитации заключается в том, что при одном и том же распределении зон, определяемом физико-химическими свойствами полимера, интервал зон, в которых преимущественно локализованы радикалы, более узкий, чем весь интервал зон полимера. Преимущественное заселение радикалами зон с мало отличающимися константами скорости и приводит к последующей реакции гибели с $k_{\text{аф}} \approx \text{const}$. Поскольку заселение радикалами зон определяется условиями облучения, в случае негомогенной реакции существенное изменение условий облучения должно приводить к изменению кинетики реакции.

Влияние условий облучения. Рис. 1 иллюстрирует процессы гибели (при 298 К) перекисных радикалов ПП, полученных облучением в различных условиях. Кинетическая кривая 1 наблюдается, когда радикалы образованы облучением окисленного ПП при 298 К. Она хорошо аппроксимируется (за исключением небольшого начального участка) прямой линией. Из наклона этой прямой было найдено значение кажущейся константы скорости квадратичной гибели радикалов $k_r = 4 \text{ кг/моль}\cdot\text{с}$, которое хорошо согласуется с литературными данными [2, 6, 11]. Более низкое, чем в неокисленном ПП, значение k_r в окисленном ПП объясняют в литературе гипотезой о миграции свободной валентности посредством диффузии низкомолекулярных радикалов, которые могут быть продуктами распада перекисных макрорадикалов. В присутствии групп $\sim\text{OОН}$ низкомолекулярные радикалы превращаются в малоподвижные перекисные

макрорадикалы по реакции отрыва атома Н от групп ~ОН. Предполагают, что линейная зависимость $([R]_0/[R]) - t$ обусловлена усреднением кинетической неэквивалентности макрорадикалов за счет химической реакции.

Кинетика гибели радикалов в том же образце после облучения при 195 К (кривая 2) не согласуется с этими идеями. Аналогичную кривую наблюдали в работе [6] при тех же условиях облучения. Авторы работы [6] предположили, что в случае облучения при 195 К (в отличие от облучения при 298 К) начальное разделение радикалов в паре очень мало из-за низкой подвижности радикалов при 195 К. Поэтому после быстрого нагревания образца до 298 К основная часть радикалов рекомбинирует в радикальных парах с очень большими скоростями (начальный участок кривой 2) и только малая часть радикалов, вышедших из вторичной клетки, принимает участие в медленной гомогенной реакции гибели второго порядка (линейный участок кривой 2 при больших временах рекомбинации). В соответствии с этой гипотезой можно предположить, что облучение при 77 К даст еще большее количество радикальных пар (или такое же количество, но никак не меньше).

Для проверки этого предположения мы исследовали кинетику гибели радикалов, образованных облучением при 77 К (кривая 3) и при 195 К (кривая 4) в неокисленном ПП. Результат оказался противоположным ожидаемому. Скорость гибели перекисных радикалов, полученных облучением при 77 К, намного ниже, чем в случае облучения при 195 К. Отметим еще один важный результат: кривая 3 гибели радикалов в неокисленном ПП близка к кривой 2 гибели радикалов в окисленном ПП. Таким образом, полученные результаты не удается объяснить на основе имеющихся представлений о кинетике гибели перекисных радикалов в ПП.

Анализ кинетики накопления радикалов показывает, что в указанных опытах может быть различным распределение радикалов по зонам $R(k, 0)$ в начальный момент времени $t=0$ (т. е. в момент выключения света). Для оценки $R(k, 0)$ и ее влияния на кинетику гибели радикалов предположим, что во всех зонах ПП гибель радикалов идет по реакции второго порядка, отсутствует перемешивание радикалов по зонам, функция распределения зон гиперболическая. Тогда $R(k, 0)$ может быть найдена как решение уравнения

$$dR(k, 0)/dt_{\phi} = \Phi(k)I(k) - k_{\phi k}[R(k, 0)]^2, \quad (8)$$

где t_{ϕ} — время облучения; $\Phi(k)$, $I(k)$ и $k_{\phi k}$ — квантовый выход фотоинициирования, интенсивность поглощенного света и константа скорости гибели радикалов в условиях облучения в зоне с константой темновой гибели радикалов k соответственно.

Решение уравнения (8) простое в двух предельных случаях

$$R(k, 0) = \begin{cases} \frac{\Phi(k)I(k)t}{\sqrt{\Phi(k)I(k)/k_{\phi k}}} & \text{при } t_{\phi} \rightarrow 0 \\ \sqrt{\Phi(k)I(k)/k_{\phi k}} & \text{при } t_{\phi} \rightarrow \infty \end{cases} \quad (9)$$

(10)

Уравнения (9), (10) показывают, что вид функции $R(k, 0)$ зависит от выхода радикалов на стационар при облучении, от характера распределения хромофорных фотоинициирующих групп и от температуры облучения, которая влияет на $\Phi(k)$, $k_{\phi k}$ и на время выхода на стационар.

Рис. 2 показывает, что кинетика накопления радикалов при облучении ПП при различных температурах существенно различается.

1. Окисленный ПП, облучение при 298 К. Как видно из рис. 2, скорость фотоинициирования в окисленном ПП при одной и той же интенсивности света в ~40 раз больше, чем в неокисленном ПП. Поэтому фотоинициирование в окисленном ПП обусловлено поглощением света продуктами, накопленными в процессе предварительного окисления ПП при

403 К. Константа скорости продолжения цепи окисления k_a , по-видимому, слабо зависит от молекулярной подвижности в широком интервале зон. Так, при 353 К в твердом ПП $k_a=0,015$ кг/моль·с, а в жидком 2,4-диметилпентане, моделирующем ПП, $k_a=0,014$ кг/моль·с [12]. Поэтому можно ожидать, что кинетическая длина цепей при окислении ПП будет больше в зонах с более низкими значениями k . В случае вырожденно-разветвленной цепной реакции концентрация продуктов обратно пропорциональна k , т. е. $I(k) \sim 1/k$. В первом приближении можно также предположить, что $\Phi(k)$ и k зависят от жесткости матрицы одинаковым образом, т. е. $\Phi(k)/k \approx \text{const}$. Зависимость $\Phi(k)$ связана главным образом с увеличением выхода радикалов из клетки при увеличении молекулярной подвижности. Так, в ряду ПММА ($T_c=378$ К) – поликарбонат ($T_c=323$ К) – ПП (T_c ниже комнатной) средняя вероятность выхода радикалов из клетки при фотовосстановлении бензофенона возрастает более чем в 20 раз, тогда как квантовый выход фотовосстановления в пределах погрешности опытов остается неизменным [13]. Имеются также данные [14] о том, что в пластифицированном ПП средние значения константы скорости гибели радикалов и скорости инициирования изменяются прямо пропорционально частоте вращения введенного в ПП радикала-зонда. При $I(k) \sim 1/k$ и $\Phi(k)/k \approx \text{const}$, с учетом того, что при 298 К стационар по концентрации радикалов устанавливается очень быстро, уравнение (10) дает $R(k, 0) \sim \sim 1/k$. Подстановка этого выражения в уравнение (1) приводит к уравнению (2) с $k_{\phi}=[R]_0 k_{\min} \ln(k_{\max}/k_{\min})$. Таким образом, спрямление кинетических данных в этом случае в координатах уравнения второго порядка может быть следствием неоднородного окисления ПП при 403 К. Облучение такого образца при 298 К будет приводить к предпочтительному заселению радикалами зон с низкими значениями k и в результате к низкому значению кажущейся константы скорости гибели радикалов $k_r = k_{\min} \ln(k_{\max}/k_{\min})$.

2. Окисленный ПП, облучение при 195 К. Время, необходимое для достижения стационарной концентрации радикалов при 195 К, значительно больше, чем при 298 К (рис. 2, а, кривая 2). Для изучения кинетики гибели радикалов при 298 К облучение прерывали задолго до выхода радикалов на стационар. При $t_\phi \rightarrow 0$ уравнение (9) дает $R(k, 0) \approx \text{const}$ и из уравнения (1)

$$[R]_0/[R] = \left[1 - \left(\ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right)^{-1} \ln \frac{1 + [R]_0 k_{\max} t}{1 + [R]_0 k_{\min} t} \right]^{-1} \quad (11)$$

Уравнение (11) представляет собой хорошо известный случай «полихроматической» кинетики с прямоугольным распределением по энергиям активации реакции (1). Согласно уравнению (11), начальный наклон кинетической кривой в координатах уравнения второго порядка дает весьма высокое значение кажущейся константы скорости гибели радикалов $k_r = k_{\max} / \ln(k_{\max}/k_{\min})$. При $t \rightarrow \infty$ зависимость $([R]_0/[R]) - t$ имеет асимптоту, наклон которой дает кажущееся значение k_r , такое же как и в предыдущем случае 1, что видно на рис. 1 (кривые 1 и 2).

Таким образом, равномерное заселение зон радикалами приводит к тому, что на начальных стадиях процесса гибели распределение «выигрывает» со стороны наиболее реакционноспособных зон. Это приводит к высоким значениям кажущейся константы k , в начале процесса и ее уменьшению в дальнейшем.

3. Неокисленный ПП, облучение при 77 К. Анализ УФ-спектров неокисленного ПП показал, что основной хромофорной группой являются двойные связи, образующиеся при полимеризации или при переосаждении ПП. Это позволяет считать $I(k) \approx \text{const}$. Ввиду того, что молекулярные движения при 77 К заморожены, $\Phi(k) \approx \text{const}$. Кинетика накопления радикалов при облучении (рис. 2, б, прямая 3) показывает, что гибелью радикалов можно пренебречь. Тогда из уравнения (9) следует $R(k, 0) \approx \approx \text{const}$. Таким образом, этот случай аналогичен предыдущему случаю 2,

и кинетическая кривая гибели радикалов, накопленных облучением при 77 К неокисленного ПП, должна быть близка к кинетической кривой гибели радикалов, накопленных облучением окисленного ПП при 195 К, что согласуется с экспериментальными кривыми 2 и 3 на рис. 1.

4. Неокисленный ПП, облучение при 195 К. При облучении при 195 К через ~20 мин устанавливается стационарная концентрация радикалов (рис. 2, б, кривая 4). Стационар не удается объяснить темновой гибелю радикалов, так как в темноте после выключения света концентрация радикалов при 195 К не уменьшается. Это явление можно объяснить фоторекомбинацией радикалов, которая наблюдается в этих условиях облучения и в других полимерах [3]. Константа скорости фоторекомбинации радикалов определяется светом ($k_{\Phi} = k_{\Phi}^0 I$) и должна слабо зависеть от жесткости полимера, так как квантовые выходы фотопреакций радикалов близки и лежат в интервале 0,1–1 для различных полимеров [10, 15]. Это позволяет считать $k_{\Phi} \approx \text{const}$. Тогда после выхода радикалов на стационар из уравнения (10) получим $R(k, 0) \sim \sqrt{\Phi(k)}$. Разумно предположить, что $\Phi(k)$ возрастает при увеличении k , т. е. скорость фотоинициирования выше в зонах с высокой реакционной способностью. В результате, облучение неокисленного ПП при 195 К ведет к предпочтительному заселению радикалами высокореакционных зон. Так что значение кажущейся константы скорости гибели радикалов в этом случае должно быть еще больше, чем в предыдущих случаях 1–3, что подтверждается опытом (рис. 1, кривая 4).

Модель гибели перекисных макрорадикалов в ПП включает следующие условия зарождения и гибели радикалов: 1) во всех зонах полимера гибель радикалов идет по реакции второго порядка; 2) функция распределения зон по константам скорости реакции гибели радикалов гиперболическая; 3) отсутствует перемешивание радикалов по зонам; 4) квантовый выход фотоинициирования радикалов $\Phi(k)$ меняется пропорционально k , т. е. $\Phi(k)/k \approx \text{const}$; 5) в отсутствие продуктов окисления поглощение света идет равномерно по объему полимера, так что $I(k) \approx \text{const}$; 6) неоднородное термоокисление полимера приводит к преимущественной локализации новых хромофоров — продуктов окисления в зонах с максимальными значениями k_{Φ}/k , так что в окисленном полимере $I(k) \sim 1/k$; 7) при достаточно низких температурах константа скорости гибели радикалов под светом больше темновой константы, $k_{\Phi} \gg k$.

В рамках этих условий модель дает единое описание разнообразных кинетических кривых гибели перекисных радикалов ПП в зависимости от облучения и предыстории образца.

Моделирование позволило выявить условия, которые необходимо учитывать при анализе кинетики. Не все из них имеют одинаковую значимость. Прежде всего следует отметить, что согласие эксперимента с моделью на качественном уровне в предположении квадратичной гибели радикалов в зонах не означает, что во всех зонах идет реакция второго порядка. Как было показано в работах [16, 17], порядок негомогенной реакции, имеющей широкое распределение по энергиям активации, практически не влияет на кинетику реакции. Физический смысл этого явления можно понять, если принять во внимание, что при измерениях кинетической кривой концентрация радикалов меняется максимум на порядок, тогда как реакционная способность реагентов различается на много порядков. Это приводит к тому, что основным фактором изменения скорости реакции может стать не концентрация (как в гомогенной реакции), а распределение реагентов по реакционной способности.

Полученные результаты показывают, что кинетику гибели радикалов в ПП можно описать с помощью гиперболической функции распределения зон по константам, т. е. той же функцией, которой обычно описывают ступенчатую рекомбинацию радикалов в других полимерах при $T < T_c$ [1, 10]. При подстановке $k = k_0 \exp(-E/RT)$ эта функция переходит в прямоугольную функцию распределения реагентов по энергиям активации. Аппроксимация истинной функции прямоугольной является довольно грубой, так как означает одинаковую вероятность реакционных состоя-

ний с различными энергиями активации в интервале от E_{\min} до E_{\max} . Согласие между моделью и экспериментом в этом случае может указывать на то, что в эксперименте «зондируются» не все возможные реакционные состояния, а только те из них, которые лежат в узком интервале энергий активации, где функция распределения меняется мало. Если это так, то значительное изменение условий опыта должно приводить к изменению параметров функции распределения. Так, в наших опытах было найдено, что $k_{\min} \approx 0,4$ кг/моль·с и $k_{\max} \approx 3 \cdot 10^5$ кг/моль·с. Однако ввиду вышесказанного трудно рассматривать эти значения как истинные границы изменения k . Если значение $k_{\max} \approx 3 \cdot 10^5$ близко к $k_r = 1,23 \cdot 10^5$ кг/моль·с для атактического ПП, то значение $k_{\min} \approx 0,4$ кг/моль·с на два порядка выше значения $k_r = 4,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль·с для гибели радикалов, локализованных в кристаллической фазе изотактического ПП. По-видимому, и приведенные литературные данные $4,4 \cdot 10^{-3}$ и $1,23 \cdot 10^5$ кг/моль·с не являются истинными границами распределения, так как представляют собой усредненные характеристики. Таким образом, гиперболический вид функции распределения зон по константам, как и ее непрерывность, являются более или менее разумными приближениями и требуют дальнейшего экспериментального исследования.

Условие отсутствия перемешивания радикалов выполняется не всегда и определяется соотношением между временем диффузии радикалов и временами их жизни. Можно предположить, что при очень малых скоростях гибели радикалов перемешивание должно играть важную роль.

Условия 4–7 были обсуждены выше и здесь мы только отметим, что моделирование указывает на необходимость учета распределения квантовых выходов фотоинициирования и распределения хромофорных групп по зонам, а также гибели радикалов под действием света.

Таким образом в данной работе в отличие от предшествующих предпринята попытка анализа негомогенной кинетики не только гибели, но и зарождения радикалов. Моделирование и экспериментальные данные показывают, что изотермическая кинетика негомогенной реакции имеет сложные формально-кинетические закономерности, которые в ряде случаев могут быть сходны с кинетическими закономерностями гомогенной реакции второго порядка. Найдено, что способ получения радикалов и характер распределения хромофорных групп оказывают важное влияние на кинетику гибели радикалов в ПП. Полученные результаты открывают перспективу направленных исследований кинетики негомогенной гибели радикалов в твердых полимерах.

В заключение авторы благодарят В. Я. Шляпинтоха за помощь и поддержку в работе, О. Н. Карпухина, Г. Б. Парийского за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 55.
2. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 265.
3. Давыдов Е. Я., Марголин А. Л., Парийский Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1475.
4. Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпинтох В. Я. Кинетика и катализ, 1979, № 5, с. 1330.
5. Радиг В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1899.
6. Garton A., Carlsson D. J., Wiles D. M. Makromolek. Chem., 1980, v. 181, № 9, p. 1841.
7. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 217.
8. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 3, с. 669.
9. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, т. 22, № 5, с. 1191.
10. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, с. 185.
11. Panopore H. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1432.
12. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1160.
13. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 76.

14. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 447.
15. Клинишонг Э. Р., Милинчук В. К. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1976, вып. 6.
16. Primak W. Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 1677.
17. Primak W. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1525.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.XI.1983

**SIMULATION OF KINETICS OF DISAPPEARANCE OF PEROXIDE
MACRORADICALS IN SOLID POLYPROPYLENE**

Margolin A. L., Makedonov Yu. V.

Summary

The model of non-homogeneous disappearance of peroxide radicals taking into account not only disappearance, but also the non-homogeneous character of appearance of radicals is proposed for isotactic polypropylene. The model describes the kinetics of disappearance of radicals dependent on the method of their obtaining and prehistory of a sample coinciding with experimental data.